

51

Int. Cl.:

A 23 b, 1/01

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES

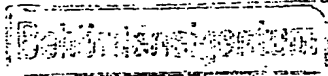


PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

53 c, 2



10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 363 258

Aktenzeichen: P 23 63 258.8-41

Anmeldetag: 19. Dezember 1973

Offenlegungstag: 18. Juli 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 27. Dezember 1972

33

Land: Niederlande

31

Aktenzeichen: 7217641

54

Bezeichnung: Zusatz zu Fleisch und Fleischprodukten, Verfahren zu seiner Herstellung sowie Verfahren zur Behandlung von rohem Fleisch von Kalt- und Warmblütern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Vaessen-Schoemaker Holding B.V., Deventer (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG: Henkel, G., Dr.phil.; Kern, R. M., Dipl.-Ing.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzle, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Inklaar, Petrus Adam, Lettele (Niederlande)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

PATENTANWÄLTE
HENKEL — KERN — FEILER — HÄNZEL — MÜLLER
DR. PHIL. DIPL.-ING. DR. RER. NAT. DIPL.-ING. DIPL.-ING.

TELEX: 05 29-802 HNKL D
TELEFON: (08 11) 66 31 97, 66 30 91-92
TELEGRAMME: ELLIPSOID MÜNCHEN

EDUARD-SCHMID-STRASSE 2
D-8000 MÜNCHEN 90

BAYERISCHE HYPOTHEKEN- UND
WECHSELBANK MÜNCHEN NR. 318-85 111
POSTSCHECK: MCHN 1621 47-809

Vaessen-Schoemaker Holding B.V.
Deventer, Niederlande

2363258

19. DEZ. 1973

Zusatz zu Fleisch und Fleischprodukten, Verfahren
zu seiner Herstellung sowie Verfahren zur Behandlung
von rohem Fleisch von Kalt- und Warmblütern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von rohem Fleisch, bei dessen Durchführung sich der Nitritzusatz auf einen Bruchteil des sonst üblichen Nitritzusatzes verringern läßt, sowie einen im Rahmen eines solchen Verfahrens verwendbaren Zusatz zu Fleisch und Fleischprodukten.

In der Regel erfolgt ein Nitritzusatz, gegebenenfalls zusammen mit anderen üblichen Zusätzen, wenn rohes Fleisch durch bestimmte Verfahrensmaßnahmen, z.B. Erhitzen oder Fermentieren, zu Lebens- oder Nahrungsmitteln einer bestimmten Stabilität verarbeitet werden soll.

Es ist seit langem bekannt, rohes Fleisch zur Herstellung solcher Lebens- oder Nahrungsmittel mit Nitrit zu versetzen, um dessen Farbe, Geruch und Geschmack zu verbessern. Bis etwa zum Jahre 1920 wurden zur Farb-, Geruchs- und Geschmacksverbesserung von Fleisch Nitrate verwendet. Diese wurden später zum kleineren oder größeren Teil oder manchmal sogar vollständig durch Nitrite ersetzt.

Dr.f./ek.

- 2 -

409829/0693

Vermutlich eignen sich die Nitrite auch zur Abtötung des tödliche Lebensmittelvergiftungen hervorruhenden Mikroorganismus Clostridium Botulinum.

Bereits relativ frühzeitig wurde die erlaubte Menge an Nitritzusatz behördlich beschränkt. In zahlreichen Ländern dürfen, obwohl in anderen Ländern größere Mengen zulässig sind, pro kg Fleisch zwischen 150 und 200 mg Nitrit zugesetzt werden. Wissenschaftliche Untersuchungen haben gezeigt, daß beim Zusatz von Nitriten zu beispielsweise Fleisch von Säugetieren und Fischen mit vorhandenen Aminen eine Reaktion unter Bildung von Nitrosaminen abläuft. Diese Nitrosamine haben sich bei Tierversuchen als zur Gruppe der gefährlichsten carcinogenen Substanzen gehörend erwiesen. Nitrosamine können im Fleisch, aber auch durch Umwandlung im Magen gebildet werden. So wurde gefunden, daß das schmerzstillende Mittel 4-Dimethylaminopyrazon durch Reaktion mit Nitrit Dimethylnitrosamin bildet. Andere Arzneimittel, wie Tetraäthylthiuramdisulfid, gehen mit Nitrit eine entsprechende Reaktion ein (vgl. die Zeitschrift "Nature", 239, Seiten 165 und 177 - 1972).

Es ist ferner bekannt, daß lediglich ein geringer Teil der üblicherweise zugesetzten Nitritmenge an der gewünschten Reaktion mit dem Myoglobin des Fleisches, d.h. der Bildung einer Nitrosylverbindung mit einer attraktiven roten, sogenannten Pökelfleischfarbe, teilnimmt. Ein Teil des Nitrits bleibt bei Zugabe üblicher Mengen als solches im Fleisch zurück.

Weiterhin ist es bekannt, daß sich bei Zugabe von Nitrit zusammen mit Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure oder deren Natriumsalzen die zugesetzte Nitritmenge besser ausnutzen läßt. Generell sind solche Mischungen nicht mit bestimmten Nachteilen behaftet. Die damit erzielbaren Er-

gebnisse hängen jedoch von einer Anzahl von Faktoren im Substrat ab. In der Praxis hat es sich gezeigt, daß sich bei Mitverwendung von Ascorbinsäure und dergleichen die Menge an Nitrit nur in begrenztem Maße verringern läßt. In zahlreichen Ländern ist seit Jahren die Mitverwendung von bis zu 500 mg Ascorbinsäure pro kg Fleischprodukt erlaubt. Diese Erlaubnis hat jedoch noch nicht zur Folge gehabt, daß die vorher zulässigen Nitritmengen von Gesetz wegen verringert werden mußten.

Es wurde auch nach Verbesserungen in anderer Richtung gesucht. So wurde beispielsweise die Azidität von gegebenenfalls zusammen mit anderen Bestandteilen zur Herstellung von Endprodukten verwendetem Fleisch erhöht. Zu diesem Zweck wurden sauer reagierende Verbindungen, wie saures Natriumpyrophosphat, oder Säurebildner, wie Glucono- δ -laktone, in Kombination mit Nitrit verwendet.

Abgesehen von verschiedenen, bei der Zugabe solcher Mischungen auftretenden technologischen Problemen bezüglich der Gefügestabilität führt eine Erhöhung der Azidität auf einen Wert, der eine merkliche Erniedrigung der zugesetzten Menge an Nitrit ermöglichen würde, im Falle, daß das betreffende Lebens- oder Nahrungsmittel bei seiner Herstellung erwärmt oder erhitzt wird, zu unerwünschten Geschmacks- und Gefügeabweichungen (in dem Lebens- oder Nahrungsmittel).

Es wurde bereits vorgeschlagen, Fleisch mit einem Stickstoffmonoxid (NO) enthaltenden Gas, das zur Vermeidung einer Umwandlung des Stickstoffmonoxids in Stickstoffdioxid sauerstofffrei sein muß, zu behandeln. Für eine solche Behandlung wurden auch Schwefeldioxid oder Kohlenmonoxid enthaltende Gase empfohlen. Abgesehen von den bei einer solchen Behandlung erreichbaren Ergebnissen stellt die Behandlung von beispielsweise Wurst, Brät, Schinken und Fisch in reduzierender Atmosphäre mit einem Gas keine einfache

Maßnahme dar. Hierbei muß insbesondere auch dafür Sorge getragen werden, daß die als solche giftigen Gase nach ihrer Einwirkung (auf das Fleisch) vollständig aus dem Fleisch verschwinden, wobei die entweichenden Gase sorgfältig abgeleitet werden müssen, damit die mit den geschilderten Maßnahmen befaßten Personen keine Vergiftungen erleiden.

Das intrazelluläre Hauptpigment von rohem Fleisch wird Myoglobin genannt. Dieses Myoglobin besitzt eine purpurrote Färbung und geht beim feinen Zerkleinern von frischem, rohem Fleisch und Lufteinwirkung in Oxy-myoglobin einer hellroten Farbe über. In der Molekülstruktur dieser Verbindungen, die sich aus einem Porphyrin- und einem Globinanteil zusammensetzt, enthält der Porphyrinanteil ein Eisenatom mit einer Valenz von 2 (Fe^{++}). Wenn die Oxidation soweit fortgeschritten ist, daß die Valenz des Eisenatoms 3 geworden ist (Fe^{+++}), hat sich ein grau-braunes Pigment, das sogenannte Metmyoglobin, gebildet.

Üblicherweise wird ferner vermutet, daß die erste Stufe beim Pökeln bzw. Garen (d.h. das Erreichen einer stabilen roten Farbe in fermentierten oder erhitzten Fleischprodukten durch Zugabe von Nitrit) in der Bildung von Stickstoffoxid aus dem zugegebenen Nitrit besteht. Obwohl eine solche Bildung infolge der natürlichen Reduktionsfähigkeit von Fleisch auftreten kann, wird in zahlreichen Veröffentlichungen auf die Zweckmäßigkeit der Anwesenheit eines Reduktionsmittels hingewiesen. Ascorbinsäure und dergleichen wurde, wie bereits erwähnt, in vielen Fällen als das wirksamste solcher Reduktionsmittel angesehen.

Es wurde postuliert, daß sich Nitrosylmyoglobin direkt aus Myoglobin oder aus dem durch Reduktion des Metmyoglobins durch Ascorbinsäure erhaltenen Myoglobin bildet oder daß Metmyoglobin mit Stickstoffoxid eine Komplex-

bildungsreaktion zu Nitrosylmetmyoglobin eingeht, das dann weiter durch Ascorbinsäure zu Nitrosylmyoglobin reduziert wird.

Nitrosylmyoglobin ist als solches beispielsweise in fermentierten Würsten rot, jedoch nicht sehr stabil. Beim Erhitzen geht das Nitrosylmyoglobin in denaturiertes Nitrosylmyoglobin, das auch als Nitrosylmyochromogen bezeichnet wird, über und nimmt hierbei eine ziemlich stabile, für gekochten Schinken, Fleischwurst- und Fischwurstprodukte typische rosa Färbung an.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, einen Zusatz zu Fleisch und Fleischprodukten zu entwickeln, der es ermöglicht, die zuzusetzende Nitritmenge auf einen Bruchteil der bisher üblichen Nitritmenge zu erniedrigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß weit geringere Nitritzusätze als bisher üblich und erlaubt erforderlich sind, wenn das Fleisch von Warm- oder Kaltblütern oder solches Fleisch enthaltende Fleischmassen derart behandelt werden, daß im Fleisch oder der Fleischmasse eine Atmosphäre niedrigen Sauerstoffpotentials erzeugt wird.

Bei einer solchen Behandlung läßt sich nicht nur der Nitritzusatz erniedrigen, sondern auch in hohem Maße die Möglichkeit der Bildung gefährlicher Nitrosamine entweder im Fleisch oder Fleischprodukt oder im Verdauungstrakt nach dem Genuß des Fleisches oder Fleischprodukts ausschalten. Zweckmäßigerweise verwendet man einen erfindungsgemäßen Fleischzusatz in Form eines voll aktiven Pulvers, das in einer einzigen Verfahrensstufe zum Einsatz gebracht werden kann. Bei der Durchführung

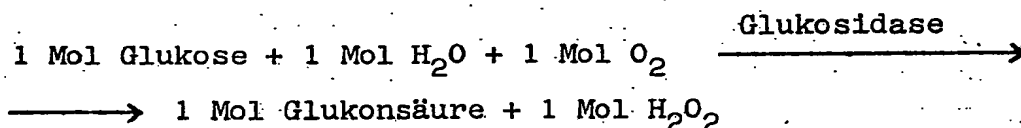
der erfindungsgemäßen Maßnahmen lassen sich letztlich verpacktes Fleisch oder verpackte Fleischprodukte niedrigeren Nitritgehalts und verbesserter Haltbarkeit herstellen.

Die Ausdrücke "Fleischgewicht" und "Fleischproduktgewicht" bedeuten im folgenden das Gewicht des Fleisches als solchem bzw. das Gesamtgewicht des Fleischprodukts.

Mit der folgenden, zur Erzeugung einer Atmosphäre niedrigen Sauerstoffpotentials im Fleisch verwendeten Kombination von Substanzen lassen sich besonders gute Ergebnisse erzielen:

- a) Glukosidase, d.h. ein Enzym, welches Glukose mit Sauerstoff oxidiert, wobei in Gegenwart von Wasser Glukonsäure und Wasserstoffperoxid gebildet wird;
- b) Glukose oder eine glukosebildende Substanz

Mit Hilfe dieser beiden Substanzen wird das Fleischsubstrat entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:

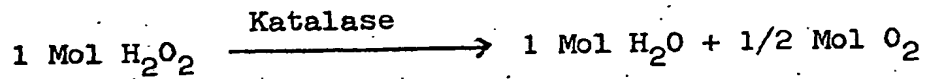


von Sauerstoff praktisch befreit und freigehalten.

Das Ergebnis hiervon ist, daß weit weniger Nitrit verwendet werden kann und daß die Farbe des Fleisches oder der Fleischmasse in einer für Sauerstoff praktisch undurchlässigen Verpackung gegen Lichteinwirkung in hohem Maße stabil wird.

Gegebenenfalls kann der genannten Kombination noch ein dritter Bestandteil, nämlich

- c) Katalase, d.h. ein Enzym, welches gemäß der folgenden Reaktionsgleichung:



Wasserstoffperoxid in freien Sauerstoff und Wasser umwandelt
zugesetzt werden.

Erfindungsgemäß wurde ferner gefunden, daß die verminderte Nitritmenge, um voll wirksam werden zu können, ihre Wirkung auf das Fleisch erst nach Schaffung einer Atmosphäre verminderten Sauerstoffpotentials in dem betreffenden Fleisch oder Fleischprodukt entfalten darf. Bei gleichzeitiger Zugabe ist es somit offensichtlich erforderlich, die Nitritwirkung zu verzögern, indem das Nitrit beispielsweise mit einem in Wasser unlöslichen oder sehr langsam löslichen Überzug versehen wird. Das Nitrit kann aber auch zugegeben werden, nachdem im Fleisch oder Fleischprodukt das erforderliche verminderte Sauerstoffpotential erzeugt wurde. In der Praxis sollte man das Nitrit 30 min, vorzugsweise etwa 1 std nach Zugabe der reduzierenden Mischung zusetzen.

Bei der Herstellung von Würsten kann man die Bestandteile a) und b) oder a), b) und c) im Kutter zusetzen und dem erhaltenen Wurstbrät gegen Ende des Kutterns das Nitrit einverleiben. Eine sehr günstige Applikationsform erreicht man beim direkten Vermischen der Bestandteile a), b) und gegebenenfalls c) mit eingekapseltem Nitrit, wobei man das Hüllmaterial so wählt, daß das Nitrit später und schrittweise freigegeben wird.

Auch beim Einkapseln des Nitrits mit einer Fettschicht oder einer im wesentlichen aus Calciumalginat bestehenden Schicht werden gute Ergebnisse erreicht. Noch bessere Ergebnisse erreicht man, wenn man das Nitrit mit einem Film aus einem Mineralwachs, vorzugsweise zusammen mit einem Sprödigkeit erniedrigenden Mittel, z.B. einem Fettsäureester, insbesondere Glyzerinmonostearat, oder

einem Pflanzenwachs, insbesondere einem hochschmelzenden Pflanzenwachs, wie Montanwachs, Spermaceti und Fetten, überzieht. Diese Substanzen können auch als solche ohne Mineralwachs verwendet werden. Mineralwachse vom Vaseline-typ besitzen den Vorteil, plastisch zu sein. In einigen Fällen neigen sie jedoch zum Klebrigwerden.

Da das Nitrit normalerweise als Natriumnitrit zugesetzt wird, werden die zugegebenen Nitritmengen auf das Gewicht von Natriumnitrit berechnet.

Erfindungsgemäß lassen sich bei Zusatz von nicht mehr als 40 mg Natriumnitrit auf 1000 g Fleisch günstige Ergebnisse erzielen. In den meisten Fällen erreicht man bereits optimale Ergebnisse mit Natriumnitritmengen von 25 mg pro 1000 g Fleisch.

Zur weiteren Verbesserung der Haltbarkeit des Fleisches oder Fleischprodukts wird vorzugsweise ein Verpackungsmaterial, z.B. eine Wursthülle oder eine Verpackung für Schinken und andere Fleischstücke, gewählt, die in hohem Maße für Sauerstoff undurchlässig ist.

Bei Verwendung von eingekapseltem Nitrit wird es möglich, eine auf einmal zuzusetzende gebrauchsfertige Mischung herzustellen, indem man ganz einfach das (eingekapselte) Nitrit mit Glukose, Glukosidase und gegebenenfalls Katalase mischt.

Solche Mischungen können gegebenenfalls einen oder mehrere andere(n) übliche(n) Fleischzusatz (Fleischzusätze) enthalten.

Solche Zusätze sind beispielsweise:

Bezogen auf das Gewicht des
Fleisches oder Fleischprodukts
vorzugsweise nicht mehr als

Natriumchlorid	2,5 %
Glyzin	0,3 %
L-Lysin.HCl	0,5 %
Glutamat	0,2 %
Alkalimetallpolyphosphate	0,5 %
Ascorbinsäure	0,05%
Citrat	1,0 %
Teilweise hydrolisierte Stärke	2,0 %
Stärke	3,0 %
Sojaprotein	2,0 %

Der wesentliche gebrauchsfertige und Glukose, Glukosidase, eingekapseltes Nitrit und gegebenenfalls Katalase enthaltende Zusatz kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

Glukose	95 - 98	Gew.-%
Glukosidase	1 - 2,4	Gew.-%
Eingekapseltes Nitrit (berechnet auf das Gewicht von Natriumnitrit)	0,2 - 1	Gew.-%
Katalase	0 - 2,4	Gew.-%

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

Das aus magerem Fleisch bestehende Ausgangsmaterial wurde in einer Fleischmühle mit einer 4 mm-Platte homogenisiert. Das Fleisch war frisch und besaß eine rote Farbe. Nach

dem Homogenisieren wurde der Fleischmasse eine Mischung der folgenden Zusammensetzung:

a) Glukose	33,11 Gew.-%
b) Glukosidase	0,33 "
c) Katalase	0,33 "
d) Natriumchlorid	66,23 "

zugesetzt.

Die verwendete Glukosidase stammte von der Firma Boehringer GmbH, Mannheim (Katalog-Nr. 15421; Aktivität = 1,5 U/mg; QO_2 = 1200 nach Kusai - vgl. die Zeitschrift "Biochem. Biophysica Acta", Band 40, Seite 555 (1960)). Die verwendete Katalase stammte ebenfalls von der Firma Boehringer GmbH, Mannheim (Katalog-Nr. 15675; Lösung in 30% Glyzerin mit 10% Äthanol; Aktivität = 260000 U/ml).

Berechnet auf das Fleischgewicht wurden 3 Gew.-% der Mischung zugesetzt. Nach dem Zusatz der Mischung wurde die geschilderte Plattenhomogenisierung mit dem Mahlwerk dreimal wiederholt. Hierauf wurde das erhaltene Fleischbrät in eine hauptsächlich aus Polyvinylidenchlorid bestehende künstliche Hülle eingefüllt, worauf die Hülle an beiden Enden luftdicht verschlossen wurde.

Nach 1-stündiger Lagerung des Fleischbräts wurde das Fleischbrät aus der Hülle entnommen und in gleiche Teile geteilt, denen steigende Mengen Nitrit zugesetzt wurden. Nach jedem Nitritzusatz wurde das Fleischbrät erneut mit Hilfe des Mahlwerks (4 mm-Platte) dreimal homogenisiert. Schließlich wurden die einzelnen Teile getrennt in Konservendosen abgefüllt. Die gefüllten Konservendosen wurden 1 std lang in einem Bad einer Temperatur von 80°C erhitzt.

Der Ausdruck "Blindprobe" bezieht sich auf diejenigen Teile des Fleischbräts, denen lediglich 2% Natriumchlorid (etwa 0,6623 x 3%) zugesetzt wurden.

Ein kleiner Orientierungsversuch, bei welchem sämtliche der geschilderten Maßnahmen durchgeführt wurden, führte zu folgender visueller Beurteilung:

Blindprobe:	hellbraun
Blindprobe + Mischung aus den Bestandteilen a), b) und c):	braun bis grau
Blindprobe + Nitrit:	rosafarben bis rot
Blindprobe + Mischung aus den Bestandteilen a), b) und c), + Nitrit:	"altrosenfarben"

Die Ergebnisse der jeweils zweifach durchgeführten Versuche sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zugegebene Nitrit- menge in ppm	0	25	75	150	0	25	50	75	150
Zugesetzte Mischung aus den Bestandtei- len a), b) und c)	0	0	0	0	+	+	+	+	+
Farbe	hellbraun	hellrosa/ braun	rosen- farbig	rosenrot	braun- grau	altrosen- farbig	altrosen- farbig	altrosen- farbig	altrosen- farbig
pH-Wert	5,90	-	-	-	5,80	-	-	-	-

Die Zahl "0" bei dem Gemisch aus den Bestandteilen a), b) und c) bedeutet, daß lediglich 2% NaCl zugesetzt wurden.

Zwischen den Versuchen Nr. 6, 7, 8 und 9 war kein Farbunterschied feststellbar. Sämtliche Fleischbrätproben besaßen die natürliche Farbe von Pökelfleisch (jeweils als "altrosenfarben" bezeichnet).

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit geringeren Nitritmengen wiederholt. Hierbei wurden die in der folgenden Tabelle II zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Tabelle II

Versuch Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Zugegebene Nitrit- menge in ppm	0	5	10	15	25	0	5	10	15	25
Zugesetzte Mischung aus den Bestandtei- len a), b) und c)	0	0	0	0	0	+	+	+	+	+
Farbe	hell- braun	hell- braun	hell- braun	hell- braun	fast rosa- braun	braun- grau	fast hell- braun	hell- rosa- braun	hell- alt- rosa- braun	alt- rosen- farbig

Das Ergebnis mit 15 bis 25 ppm Nitrit und der Mischung aus den Bestandteilen a), b) und c) war offensichtlich dasselbe wie bei Zugabe von 75 bis 150 ppm Nitrit ohne Mitverwendung der Mischung aus den Bestandteilen a), b) und c).

Der pH-Wert der Blindprobe betrug 5,83 und der die Mischung aus den Bestandteilen a), b) und c) enthaltenden Blindprobe 5,80.

Das Gefüge der mit der Mischung aus den Bestandteilen a), b) und c) versetzten Fleischbrätproben war steifer als das der nicht mit der Mischung aus den Bestandteilen a), b) und c) versetzten Fleischbrätproben.

Während des Erhitzens verlor das Fleischbrät Feuchtigkeit. Diese war, abgesehen von den Fällen, in denen keine Mischung aus den Bestandteilen a), b) und c) und kein Nitrit zugesetzt wurden, klar und farblos.

409829/0693

- 14 -

2363258

Beispiel 3

Im vorliegenden Falle wurden folgende Materialien verwendet:

- 1.) In einem geräuscharmen Kutter hergestellte und aus:

Mageres Fleisch:	40	Gew.-Teile
Schweinefett:	30	"
Wasser:	30	"
Natriumchlorid:	2	"
Natriumtripolyphosphat:	0,5	"

bestehende Fleischemulsion.

- 2.) Mischung aus:

a) Glukose:	99	Gew.-%
b) Glukosidase:	1	"

Die Glukosidase stammte von der holländischen Firma Gist-Brocades N.V. (Maxazyme GO 1500).

- 3.) Handelsübliches Natriumnitrit
4.) Beschichtete Nitritzubereitung

20 Gew.-Teile einer Mischung der folgenden Zusammensetzung:

Unter 3.) genanntes handelsübliches Nitrit:	50	Gew.-Teile
Natriumtripolyphosphat	5	"
Natriumchlorid	45	"

wurden bei einer Temperatur von 80°C in 80 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Paraffinwachses mit einem Schmelzpunkt von 54° bis 56°C dispergiert. Die erhaltene Dispersion wurde in flüssigem Zustand der Düse einer Sprüh-

trocknungsvorrichtung zugeführt und von dieser versprüht, wobei feste Teilchen eines Durchmessers von 10 bis 20 Mikron erhalten wurden. Bei der Sprühtrocknung wurden folgende Bedingungen eingehalten:

Das Versprühen erfolgte mit Druckluft von 5 Atm.;
Dispersionseinlaß: 20 kg/std;
Lufteinlaß: 2300 m³/std bei einer Temperatur von 2°C;
Luftauslaßtemperatur: 20°C

Nach wiederholtem Waschen mit Wasser einer Temperatur von etwa 5°C wurde eine gegebene Menge von Teilchen erhalten, aus denen bei 24-stündigem Liegenlassen in einem Wasserbad einer Temperatur von etwa 5°C kein Nitrit ausgelaugt wurde. Eine Analyse ergab, daß die beschichtete Nitritzubereitung 4% \pm 0,1% Natriumnitrit enthielt.

Die Fleischemulsion (1) wurde portioniert, worauf die einzelnen Portionen mit einem der in der folgenden Tabelle III genannten Zusätze homogenisiert wurde. Hierbei wurde den in den Versuchen 20, 21 und 22 verwendeten Portionen das (nicht eingekapselte) Natriumnitrit (3) und den bei den Versuchen 23, 24, 25 und 26 verwendeten Portionen die in der Tabelle angegebene Menge an beschichteter Nitritzubereitung (4) plus die Mischung aus den Bestandteilen a) und b) (2) einverleibt.

Die Zugabe der Mischung aus den Bestandteilen a) und b) (in der Tabelle durch "+" angezeigt) betrug 1 Gew.-% der Fleischemulsionsportion. Die beschichtete Nitritzubereitung und die Mischung aus den Bestandteilen a) und b) wurden gleichzeitig zugegeben.

Jede etwa 100 g wiegende homogenisierte Portion wurde in eine Konservendose abgefüllt. Die einzelnen Konservendosen wurden dann 3 std lang bei Raumtemperatur stehen gelassen

und dann 1 std lang in ein Wasserbad einer Temperatur von 80°C gestellt. Nach 16-stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden die Konservendosen geöffnet und deren Inhalt visuell beurteilt.

Ferner wurde die von H. C. Hornsey in der Zeitschrift "J. Sci. Food Agric.", Band 7, August 1956, beschriebene Bestimmungsmethode durchgeführt, bei welcher das Nitrosylpigment (d.h. denaturiertes Nitrosylmyoglobin) in Form eines Acetonkomplexes mit Hilfe eines Aceton/Wasser-Lösungsmittels ausgekochtem Pökelfleisch extrahiert werden kann, worauf die optische Dichte des filtrierten Extrakts spektralphotometrisch gemessen wird.

Zur Durchführung dieser Bestimmung wurde der Inhalt jeder geöffneten Konservendose homogenisiert. 20 g jeden Homogenisats wurden dann genau 2 min lang in einem 250 ml fassenden Glasgefäß mit Hilfe einer handelsüblichen Ultrahomogenisiervorrichtung mit 80 ml Aceton und 6 ml Wasser homogenisiert. Nach dem Abfiltrieren mit einem Weißbandfilter wurde die optische Dichte des Filtrats (das durch etwa 30 sec dauerndes Stehenlassen des in einer Küvette befindlichen Filtrats in einem Wasserbad einer Temperatur von 40°C geklärt worden war) mit Hilfe eines handelsüblichen Spektralphotometers in einer 1 cm-Küvette bei einer Wellenlänge von 540 m μ gemessen.

Die Ablesungswerte sind in der folgenden Tabelle III als Extinktion angegeben.

Tabelle III

Versuch Nr.	20	21	22
Zugesetzte Menge an Natriumnitrit (3) in ppm	25	75	150
Farbe / sichtbar	rosa-braun	rosa	rosarot
Farbe / Extinktion	0,095	0,228	0,250

Versuch Nr.	23	24	25	26
Zugesetzte Menge an eingekapselter Nitrit-zubereitung (4) in ppm	0	250	375	625
Natriumnitrit-Äquivalent in ppm	0	10	15	25
Zugesetzte Menge an der Mischung aus den Bestandteilen a) und b)	+	+	+	+
Farbe / sichtbar	grau-braun	hell-rosa	altrosen-farbig	altrosen-farbig
Farbe / Extinktion	0,042	0,206	0,222	0,235

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Zusatz zu Fleisch und Fleischprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Glukose oder einer Glukose liefernden Substanz, Glukosidase, eingekapseltem Nitrit und gegebenenfalls Katalase besteht und gegebenenfalls andere Fleischzusatzstoffe enthält.
2. Zusatz zu Fleisch und Fleischprodukten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus 95 bis 98 Gew.-Teilen Glukose, 1,0 bis 2,4 Gew.-Teilen Glukosidase, eingekapseltem Natriumnitrit mit 0,2 bis 1 Gew.-Teil Natriumnitrit und 0 bis 2,4 Gew.-Teil(en) Katalase besteht und gegebenenfalls Natriumchlorid, Glyzin, L-Lysin.HCl, Glutamat, Alkalimetallpolyphosphat, Ascorbinsäure, Citrat, teilweise hydrolysierte Stärke, Stärke und/oder Sojaprotein enthält.
3. Zusatz nach Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er als Zusatzstoff

Natriumchlorid	bis zu	2,5	%	
Glyzin	"	0,3	%	
L-Lysin.HCl	"	0,5	%	
Glutamat	"	0,2	%	
Alkalimetallpolyphosphate	"	0,5	%	
Ascorbinsäure	"	0,05	%	
Citrat	"	1,0	%	
teilweise hydrolysierte Stärke	"	2,0	%	
Stärke	"	3,0	%	und/oder
Sojaprotein	"	2,0	%	

enthält.

4. Verfahren zur Herstellung eines Zusatzes nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man eine untergeordnete Menge einer Glukosidase und gegebenenfalls einer Katalase mit einer übergeordneten Menge Glukose oder einer Glukose liefernden Substanz und mit eingekapselten Nitritteilchen sowie gegebenenfalls üblichen Fleischzusatzstoffen vermischt.
5. Verfahren zur Qualitätsverbesserung von Fleisch von Kalt- und Warmblütern als solchem und in Fleischprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem rohen Fleisch vor dem Inberührungbringen desselben mit höchstens 40 Gew.-Teilen Nitrit (berechnet als Natriumnitrit) pro 1 Million Gew.-Teile Fleisch eine Atmosphäre verminderten Sauerstoffpotentials erzeugt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem rohen Fleisch die Atmosphäre verminderten Sauerstoffpotentials durch Vorbehandeln des rohen Fleisches mit einer Mischung aus Glukose und/oder einer glukosebildenden Verbindung sowie einer Glukosidase erzeugt und daß man das Fleisch 30 bis 60 min nach der Vorbehandlung mit dem Nitrit in Berührung bringt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Vorbehandlung eine zusätzlich Katalase enthaltende Mischung verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Vorbehandlung pro 1 Million Gew.-Teile Fleisch nicht mehr als 25 Gew.-Teile Nitrit (berechnet als Natriumnitrit) zusetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man gleichzeitig mit der reduzierenden Mischung ein Nitrit mit verzögerter Wirkung auf das Fleisch zusetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem Überzug versehene Nitritteilchen zusetzt, deren Überzug die Nitritwirkung auf das Fleisch mindestens merklich verzögert.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem für Wasser in hohem Maße undurchlässigen Überzug versehene Nitritteilchen verwendet.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem Überzug versehene Nitritteilchen verwendet, deren Überzug im wesentlichen aus einem Mineralwachs, einem tierischen Wachs, einem pflanzlichen Wachs, einem Erdölwachs, einem Fettsäureester und/oder einem Fett besteht.
13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fleisch oder Fleischprodukt nach der Nitritzugabe in einer für Sauerstoff in hohem Maße undurchlässigen Verpackungsmaterial verpackt.